

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08074031 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 03 . 96**

(51) Int. Cl.

C23C 14/06
C23C 14/34
H01L 21/027

(21) Application number: **06214792**

(22) Date of filing: **08 . 09 . 94**

(71) Applicant: **ULVAC SEIMAKU KK MITSUBISHI
ELECTRIC CORP**

(72) Inventor: **TOKU AKIHIKO
KAWADA MAE
SAITO YOSHIHIRO
YAMAMOTO TSUNEO
HAYASHI ATSUSHI
YOSHIOKA NOBUYUKI
CHIBA AKIRA
MIYAZAKI JUNJI**

(54) **PRODUCTION OF PHASE-SHIFT PHOTOMASK
BLANK, PHASE-SHIFT PHOTOMASK BLANK AND
PHASE-SHIFT PHOTOMASK**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a phase-shift photomask blank suitable to UV exposure and highly resistant to chemicals.

CONSTITUTION: Gaseous nitrogen monoxide is added by 2.65-6vol.%, then a molybdenum silicide target is sputtered, and a molybdenum silicide oxynitride film is formed on a transparent substrate. This film is suitable

to the phase-shift film in a KrF excimer laser wavelength and highly resistant to chemicals. Since the chemical resistance is especially improved when the proportion of the gaseous nitrogen monoxide is low, the film is used as the protective film of the phase-shift film by adding 0.5-6vol.%. The process variation of the transmittance is reduced when the film is heat-treated at $\approx 200^{\circ}\text{C}$, and the transmittance is increased in the exposure wavelength.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

7)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-74031

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/06	K 8939-4K		
	14/34	M 8939-4K		
H 0 1 L	21/027			

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 P
5 2 8

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-214792

(22) 出願日 平成6年(1994)9月8日

(71) 出願人 000101710

アルバック成膜株式会社
埼玉県秩父市大字寺尾2804番地

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 恵 昭彦

埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルバック成膜株式会社内

(72) 発明者 川田 前

埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルバック成膜株式会社内

(74) 代理人 弁理士 北村 欣一 (外2名)

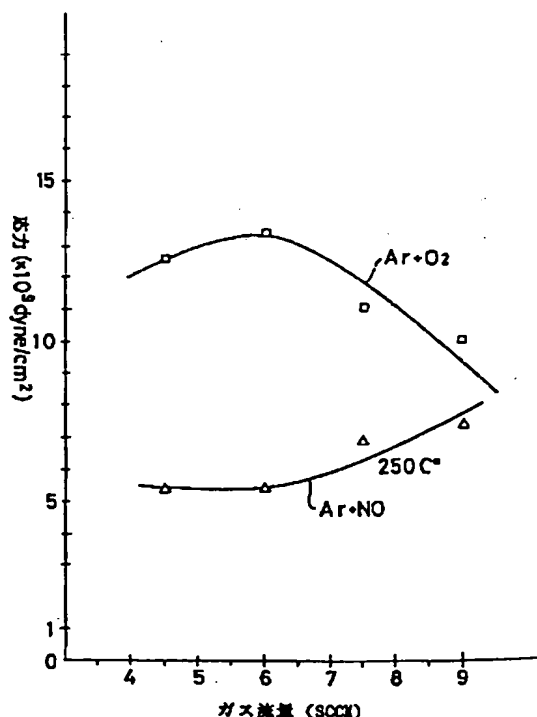
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相シフトフォトマスクブランクス製造方法、位相シフトフォトマスクブランクス、及び位相シフトフォトマスク

(57) 【要約】

【目的】 紫外線露光に適し、耐薬品性の高い位相シフトフォトマスクブランクスを提供する。

【構成】 体積百分率で2.65%~6%の割合で一酸化窒素ガスを添加してモリブデンシリサイドのターゲットをスパッタし、透明基板上にモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜すると、このモリブデンシリサイド酸化窒化膜は、KrFエキシマレーザ波長での位相シフト膜に適し、耐薬品性に優れる。前記一酸化窒素ガスの割合が低いと、特に耐薬品性に優れるので、0.5%~6%の範囲で添加すれば、モリブデンシリサイド酸化窒化膜を位相シフト膜の保護膜として使用できる。そして、モリブデンシリサイド酸化窒化膜を200℃以上で熱処理すれば、透過率のプロセス変動を小さくでき、露光波長における透過率を高くすることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】体積百分率で2.65%から6%の割合で一酸化窒素ガスが添加されたスパッタガスでモリブデンシリサイドのターゲットをスパッタし、透明基板上に位相シフト膜としてモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜することを特徴とする位相シフトフォトマスクブランクス製造方法。

【請求項2】体積百分率で0.5%から6%の割合で一酸化窒素ガスが添加されたスパッタガスでモリブデンシリサイドのターゲットをスパッタし、予め透明基板上に成膜された位相シフト膜上に保護膜としてモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜することを特徴とする位相シフトフォトマスクブランクス製造方法。

【請求項3】前記モリブデンシリサイド酸化窒化膜が成膜された透明基板を200℃以上の温度で熱処理することを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスクブランクス製造方法。

【請求項4】モリブデンシリサイドのターゲットを、体積百分率で2.65%から6%の割合で一酸化窒素ガスが添加されたスパッタガスでスパッタして透明基板上に成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜を位相シフト膜として有することを特徴とする位相シフトフォトマスクブランクス。

【請求項5】モリブデンシリサイドのターゲットを、体積百分率で0.5%から6%の割合で一酸化窒素ガスが添加されたスパッタガスでスパッタして透明基板上に成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜を位相シフト膜として有することを特徴とする位相シフトフォトマスクブランクス。

【請求項6】前記モリブデンシリサイド酸化窒化膜が成膜された透明基板が200℃以上の温度で熱処理されたことを特徴とする請求項7又は請求項8のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスクブランクス。

【請求項7】請求項4乃至請求項6のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスクブランクスにウェハー基板に転写すべきパターンを形成したことを特徴とする位相シフトフォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、位相シフトフォトマスクに関し、特に、露光波長の光を減衰させる減衰型で、KrFエキシマレーザーなどの紫外光露光に特に適した位相シフトフォトマスク、及びその位相シフトフォトマスクを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、図18(b)に示すような位相シフトフォトマスクには、図18(a)の位相シフトフォトマスクブランクス表面の、位相シフト膜204の所望部分をエッチングし、前記石英基板201の表面が露出し

2

た開口部210と、エッチングされずに残された位相シフト膜から成る位相シフト部205で、半導体基板に転写する回路パターンが形成されている。

【0003】前記位相シフト部205は露光光の波長で透光性を有しており、その膜厚は、前記開口部210を透過した露光光と前記シフト部205を透過した露光光の位相とが互いに180°(deg)だけ異なるような厚みに構成されているので、図18(c)に示すようなウェハー露光の際には、前記開口部210と前記位相シフト部205の境界のウェハー上の光強度がゼロとなり、これにより、位相シフトフォトマスクで転写された回路パターンは、高い解像度を有するものである。

【0004】一般に、前記位相シフト膜4には、単層膜や多層膜が使用されており、前記位相シフト部205の露光光の透過率は、リソグラフィにおいて適正な露光量を得るとともに、ウェハー上に塗布されたレジスト膜の現像後の膜厚を調整するために、4%~40%の透過率が求められている。

【0005】しかしながら、前記位相シフト膜204を従来技術の多層膜で構成した場合には、短波長の露光光での光透過率は低く、解像度を向上させるために、露光光にKrFエキシマレーザー(波長248nm)を使用した場合には、多層膜から成る位相シフトフォトマスクでは十分な露光を行えないという欠点があった。

【0006】一方、位相シフト膜を単層膜で構成する場合は、従来は、アルゴン及び酸素、或いは酸素及び窒素からなる混合ガス雰囲気中でモリブデンシリサイドのターゲットをスパッタして、石英基板201上にモリブデンシリサイドの酸化物あるいは酸化窒化物の薄膜を成膜していたが、光透過率の高いものの耐薬品性に劣るという欠点があった。

【0007】また、単層膜が酸化膜である場合には、膜の内部応力が大きいため、膜が基板から剥離したり、基板が変形したりする等の欠点があった。

【0008】更に、モリブデンシリサイドの酸化物やその酸化窒化物の単層膜は、普通用いられるフォトマスクの欠陥検査波長(たとえば $\lambda=488\text{nm}$)における透過率が40%を超えるため、欠陥検査ができないという重大な欠点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来の位相シフトフォトマスクの有する問題点を解決するもので、その目的は、KrFエキシマレーザー露光波長等の短波長露光光における透過率が高く、欠陥検査波長における透過率が低く、且つ、耐薬品性があり、膜の内部応力が低い位相シフト膜を有する位相シフトフォトマスクブランクス及び位相シフトフォトマスクを製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため

50

3

に請求項1記載の発明は、位相シフトフォトマスク製造方法であって、体積百分率で2.65%から6%の割合で一酸化窒素ガスが添加されたスパッタガスでモリブデンシリサイドのターゲットをスパッタし、透明基板上に位相シフト膜としてモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜することを特徴とし、請求項2記載の発明は、位相シフトフォトマスク製造方法であって、体積百分率で0.5%から6%の割合で一酸化窒素ガスが添加されたスパッタガスでモリブデンシリサイドのターゲットをスパッタし、予め透明基板上に成膜された位相シフト膜上に保護膜としてモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜することを特徴とし、請求項3記載の発明は、請求項1又は請求項2のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスク製造方法であって、前記モリブデンシリサイド酸化窒化膜が成膜された透明基板を200℃以上の温度で熱処理することを特徴とする。

【0011】

【作用】モリブデンシリサイド酸化窒化膜のうち、アルゴンガス等の希ガスに、体積百分率で2.65%から6%の割合で一酸化窒素ガスを添加してモリブデンシリサイドをスパッタして透明基板条に成膜したものは、KrFエキシマレーザ波長やi線波長等の短波長での透過率が高く、一般に使用されている検査装置が用いる検査光の波長(488nm)での透過率が低いため、このモリブデンシリサイド酸化窒化膜単層で位相シフトフォトマスクブランクスを構成することができる。

【0012】この条件で成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜は耐薬品性に優れており、膜の内部応力が小さいので、位相シフトフォトマスクブランクス上に、ウェハー基板に転写すべきパターンを形成するプロセス工程で、光学的特性が劣化することがなく、また、剥離も生じない。

【0013】一酸化窒素ガスの添加割合が少ないと、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の耐薬品性は一層向上するので、前記一酸化窒素ガスを体積百分率で0.5%から6%の割合で希ガスに添加して成膜すれば、モリブデンシリサイド酸化窒化膜を、位相シフト膜の保護膜として用いることができる。

【0014】モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜後、200℃以上に加熱すれば、光学的特性が向上、安定し、製造プロセスにおける透過率の変動が小さくなる。

【0015】なお、余り低温では効果が少なく、あまり高温では膜質の面から好ましくないため、望ましくは250℃～350℃で熱処理するのがよい。また、熱処理雰囲気は、真空雰囲気、希ガス雰囲気、一酸化窒素ガス雰囲気、または希ガス雰囲気に酸素ガスと窒素ガスのいずれか一方又は両方のガスが添加した雰囲気等、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の膜質を損なわない雰囲気であればよい。

4

【0016】

【実施例】以下、本発明を図面に基づいて説明する。

【0017】位相シフト膜に要求される条件としては、まず、露光光に対する透過率が4%～40%の範囲内であること、および露光光の位相を180°変換させることが要求されており、図6に示すDCマグネトロンスパッタリング装置500を使用して、以下の種々の条件で、モリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜した。

【0018】このDCマグネトロンスパッタリング装置500は、真空槽506を有しており、該真空槽506の内部に、マグネロンカソード509が設けられている。

【0019】前記マグネロンカソード509は、モリブデン(Mo)とシリコン(Si)が、略1:2の割合で結合したモリブデンシリサイドから成るターゲット507と、マグネット508とを有しており、前記ターゲット507と、所定距離を隔ててアノード510が対向配置されており、該アノード510のターゲット507に対する面には、厚さ2.3mm、大きさ127mm角の石英基板501が配置されている。

【0020】前記真空槽506には、排気管512と、ガス導入管513が設けられており、該ガス導入管513は、図示しないガスボンベに接続され、アルゴンガス(Ar)と一酸化窒素ガス(NO)を導入し得るように構成されている。

【0021】表1のM-1～M-24に記載した割合でアルゴンガスに一酸化窒素を添加し、前記ターゲット507に直流電圧を印加して、前記ターゲット507をスパッタし、M-1～M-24の条件毎に別々の石英基板を複数用意して、前記各条件に対応するモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜した。

【0022】なお、スパッタの際には、M1-1～M-24の各条件とも、石英基板を図示しないヒータと温度制御装置によって加熱し、60℃～150℃の温度に保持されている。

【0023】M-1～M-24のいずれの条件でも、図1に示すように、石英基板1の主表面上にモリブデンシリサイド酸化窒化膜4が成膜された。

【0024】M-11～M-24の条件には、成膜後前記DCマグネトロンスパッタ装置500から石英基板を取り出し、クリーンオープンにて表1に記載した各加熱条件で熱処理を行うことを含むものであり、M-1～M-10の条件は加熱処理を含まないものである。

【0025】次いで、図7のように、前記M-6からM-8の条件でモリブデンシリサイド酸化窒化膜が成膜された実施例のうちの一部を抜き取り、それらの条件で成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜4を第1層とし、更にその上に、前記M-3とM-5の条件で第2層目のモリブデンシリサイド酸化窒化膜2を成膜した。この2層成膜条件をM2-1～M2-4とする。表3に、これ

5

らM2・1～M2・4の条件の、第1層目の成膜条件と第2層目の成膜条件との対応関係を示す。

【0026】なお、M1・1は第2層目のモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜しない、単層の成膜条件である。

【0027】また、M2・4の条件は、第1層目のモリブデンシリサイド酸化窒化膜4の成膜後、第2層目のモリブデンシリサイド酸化窒化膜2の成膜前に加熱処理を行ったものである。

【0028】分光光度計を用い、前記各条件で成膜されたサンプル(実施例)に、KrFレーザ光の波長(248nm)と、検査光の波長(488nm)の測定光を垂直入射さ

$$d_s = \lambda_0 / 2(n-1)$$

の関係式で求めた値であり、膜厚の実測値ではない。

【0031】また、2層膜では、露光光の波長 λ_0 における1層目の膜の屈折率を n_1 、2層目の膜の屈折率を n_2 とすると、目的とする位相角を P_s と、1層目の膜の※

$$d_1 + d_2 = P_s / 180^\circ \cdot \lambda_0 / \{2 \cdot (n-1)\} \quad \dots\dots (2)$$

但し、

$$n = (n_1 \cdot d_1 + n_2 \cdot d_2) / (d_1 + d_2) \quad \dots\dots (3)$$

である。

【0033】M1・1～M2・4の条件は、KrFエキシマレーザ光の波長において、表4に示す位相角が得られるように、上式を使用して第1層目の膜厚 d_1 と第2層目の膜厚 d_2 を算出し、各膜厚と各膜の成膜速度から成膜時間を求めた成膜条件である。

【0034】これらM1・1～M2・4の条件で成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜の、KrFエキシマレーザ波長での透過率と、検査波長での透過率とを測定した。測定結果は、各成膜条件と合わせて、表4に示す。

【0035】前記M1・1の条件で成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜は、KrFエキシマレーザ波長での透過率が高く、検査波長(488nm)での透過率が40%より小さく、位相シフトフォトマスクに要求される光学特性を満足している。従って、この条件で成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜は、単層で位相シフト膜として用いることができる。

【0036】次いで、前記各条件で成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜の耐薬品性を試験した。

【0037】前記M・16～M・19の条件で成膜した各サンプルを、表5に示す条件で薬品に浸漬し、透過率Tの変化を測定し、耐薬品性を評価した。その結果を図9～図16に示す。

【0038】比較例として、アルゴンガス中に酸素ガス(O_2)を添加し、モリブデンシリサイドターゲットをスパッタして石英基板上にモリブデンシリサイド酸化膜を成膜し、250℃で1時間熱処理を行ったものの透過率の変化を併せて記載する。

【0039】図9と図10は、アンモニア水溶液(HN_3 0.5wt%)に、室温で1時間浸漬した場合であり、図

6

*せ、反射率Rと透過率Tとを測定した。その測定結果と、別途触針法で求めておいた前記モリブデンシリサイド酸化窒化膜の膜厚とから数値計算(RT法)により、光学定数を $n-i \cdot k$ の、屈折率 n と消衰係数 k の値とを算出した。

【0029】M1・1～M1・24の各条件で成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜4の値を平均し、表2～表4に示す。

【0030】表中の d_s は、透過光の位相を 180° 変換させるために必要な膜厚であり、前記モリブデンシリサイド酸化窒化膜4を透過する露光光の波長を λ_0 とし、前記屈折率 n の測定値から、

$$\dots\dots (1)$$

※膜厚 d_1 と2層目の膜の膜厚 d_2 との間に、近似的に次式が成立する。

【0032】

11と図12は、濃硫酸(H_2SO_4 96wt%)に100℃で1時間浸漬した場合である。また、図13と図14は、前記濃硫酸と同じ濃度の濃硫酸と、過酸化水素水(H_2O_2 30wt%)とを容積比で4対1の割合で混合した混合液に100℃で1時間浸漬した場合であり、図15と図16は、前記濃硫酸と同じ濃度の濃硫酸と、硝酸(HNO_3 60wt%)とを容積比で9対1の割合で混合した混合液に100℃で1時間浸漬した場合である。

【0040】図9～図16の横軸は、いずれもスパッタガス170SCCM中に含まれる一酸化窒素ガス、又は酸素ガスの流量(SCCM)であり、縦軸は、透過率T(%)の変化量である。波長365nmのi線を測定光とし、その波長での透過率の変化を、図9、図11、図13、図15に示し、波長248nmのKrFエキシマレーザ光を測定光とし、その波長での透過率の変化を、図10、図12、図14、図16に示す。

【0041】図9～図16、及び表5から分かるように、アンモニア水溶液に浸漬する場合を除き、一酸化窒素を添加して成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜の方が、酸素だけを添加して成膜したモリブデンシリサイド酸化膜よりも耐薬品性に優れている。特に、一酸化窒素ガスの添加量が少ない方が耐薬品性に優れていることが分かる。

【0042】また、KrFエキシマレーザ波長における透過率は、表1、表2、表4から分かるように、スパッタガス全体の流量を170SCCMとしたとき、その中に一酸化窒素が6～10SCCM程度含まれている場合に位相シフトフォトマスクとして用いることが可能である。

【0043】更に、前記M・5、M・15、M・8、M・18、M2・2、M2・3の各条件で成膜したサンプルのう

10

*

30

40

50

7

ち一部を抜き取り、前記濃硫酸と同じ濃度の濃硫酸に100℃で1時間浸漬した。その後、波長248nmと波長488nmでの透過率の変化を測定した。測定結果を表5に記載する。

【0044】一酸化窒素ガスの添加量と膜の応力との関係を図17に示す。縦軸は膜中の応力であり、横軸は、アルゴンガスと一酸化窒素ガスから構成されるスパッタガス170SCCM中に含まれる一酸化窒素ガスの量(SCCM)である。比較例としてアルゴンガスに酸素ガスを添加して成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜の応力を記載する。本発明方法により成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜の応力が小さく、優れていることが分かる。

【0045】以上により、アルゴンガスに体積百分率で2.65%から6%の割合で一酸化窒素ガスを添加して成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜(M-6からM-10と、M-16からM-20の条件)は、表2に記載したとおり、KrFエキシマレーザ波長(248nm)での透過率が高い。しかも、M-6からM-8及びM-16のものは、検査波長(488nm)での透過率も、欠陥検査に望ましいと言われる40%以下の範囲内の値であるので、この条件で成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜だけで単層で位相シフト膜を構成することができることが分かる。

【0046】ところで、表2に記載したように、アルゴンガス中に、体積百分率で0.5%~2.65%の割合で一酸化窒素ガスを添加して成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜は、KrFエキシマレーザ波長(248nm)での透過率が低いため、必ずしも単層膜で位相シフト膜を構成するのには適さない。

【0047】しかし、上述したように、この条件で成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜は耐薬品性に優れており、また、内部応力も小さいことから、従来法で成膜した膜(モリブデンシリサイド酸化膜、モリブデンシリサイド酸化窒化膜、酸化クロム膜、酸化窒化クロム膜等の薄膜。単層膜に限定されるものではない。)を位相シフト膜(下地膜)とし、その位相シフト膜を第1層目の膜とし、体積百分率で0.5%~2.65%の割合で一酸化窒素ガスを添加して成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜を第2層目の膜として成膜すれば、該第2層目のモリブデンシリサイド酸化窒化膜を保護膜とすることができる。従って、保護膜としては、0.5%~6%の割合で一酸化窒素ガスを添加して成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜を保護膜とすることができることになる。

【0048】このようにして上記各条件で位相シフトフォトマスクブランクスが製造できたが、それらのうち、耐薬品性試験を行っていないものを抜き取り、図2に示すように、モリブデンシリサイド酸化窒化膜4上に電子ビーム用レジスト(例えば日本ゼオン製ZEP-810S(登録商標)等)を塗布し、5000Åの厚みにレジス

8

ト膜5を成膜した。更に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜は導電性を有さず、そのまま電子ビームで露光すると帯電してしまうことから、帯電防止膜6(昭和電工製エスパーサ100(登録商標))を約100Å形成した。

【0049】そして、電子ビーム露光を行い、図3に示すように、前記帯電防止膜6を水洗除去するとともに前記レジスト膜5を現像し、レジストパターン7を形成した。

10 【0050】前記レジストパターン7をマスクとして、平行平板型のRFイオンエッチング装置で、CF₄ガス(流量100sccm)とO₂ガス(流量5sccm)との混合ガスを反応ガスに使用し、電極基板間距離60mm、作動圧力0.4Torrの条件で3分間反応させ、前記位相シフト膜4をエッチングし、図4に示すように、石英基板1上に半導体基板上に転写すべき回路パターン8を形成した。

20 【0051】なお、図8に示すように、保護膜として用いられる第2層目のモリブデンシリサイド酸化窒化膜2を成膜した実施例も、同様の処理を施して、回路パターン2'、4'で、石英基板1上に回路パターン8'を形成し、図5に示すように、前記レジストパターン7を除去して、位相シフトフォトマスク15を作成した。

【0052】以上で位相シフトフォトマスクが製造されたので、分光光度計を用い、KrFエキシマレーザ波長と検査波長における位相シフトフォトマスクの光学特性を測定した。

30 【0053】前記M-1~M-10の条件で成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜は、位相シフト膜の光透過率が0.5~1.0%程度変動していた。これは、従来問題とされてきたのと同様に、位相シフト膜の成膜後の、レジスト塗布プロセスなどにおける加熱処理に起因するものと考えられる。

【0054】一方、前記M-11~M-24の条件で成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜は、加熱処理が施されているので、同じ膜厚であれば透過率が増加し、光学特性は安定していた。

【0055】なお、本実施例では、アルゴンガスに一酸化窒素ガスを添加してスパッタガスとしたが、アルゴンガスに限るものではなく、ネオンガス、クリプトンガス、キセノンガス等の希ガスを使用することができる。

40 【0056】また、本実施例では、モリブデン(Mo)とシリコン(Si)との割合が、略1:2のモリブデンシリサイドターゲットを使用したか、シリコンの割合がそれよりも略±10%の範囲で異なるモリブデンシリサイドのターゲットを使用しても、成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜の特性に変わりはない。

50 【0057】なお、本発明の位相シフトフォトマスクは、KrFエキシマレーザ露光にのみ用いられるものではなく、i線露光等、短波長露光にひろく用いることができるのは言うまでもない。また、本実施例では直流マ

ゲネトロンスパッタを行ってモリブデンシリサイド酸化 * 【0058】
窒化膜を成膜したが、RFマグネトロンスパッタにより 【表1】
成膜した場合にも、同様の結果が得られている。 *

表1 M-1~M-24の成膜条件

条件	ガス流量比 (%)		ガス流量*1 (SCCM)		圧力 ($\times 10^{-3}$ Torr)	堆積 速度 Å/min	膜質	加熱条件		
	Ar	NO	Ar	NO	温度 ℃	時間 hr		雰囲気 ガス		
M-1	99.41	0.59	169	1	3.7	542.6	モ リ ブ デ ン シ リ サ イ ド 酸 化 窒 化 膜			
M-2	98.82	1.18	168	2	3.7	644				
M-3	98.24	1.76	167	3	2.8	707		-	-	-
M-4	97.94	2.06	166.5	3.5	2.8	756				
M-5	97.65	2.35	166	4	2.8	752				
M-6	97.35	2.65	165.5	4.5	3.3	825				
M-7	95.59	4.41	162.5	7.5	3.6	814				
M-8	94.71	5.29	161	9	3.6	767		-	-	-
M-9	94.12	5.88	160	10	3.6	728				
M-10	93.53	6.47	159	11	3.4	690				
M-11	M-1に同じ							250	1	空気
M-12	M-2に同じ							250	1	空気
M-13	M-3に同じ							250	1	空気
M-14	M-4に同じ							250	1	空気
M-15	M-5に同じ							250	1	空気
M-16	M-6に同じ							250	1	空気
M-17	M-7に同じ							250	1	空気
M-18	M-8に同じ							250	1	空気
M-19	M-9に同じ							250	1	空気
M-20	M-10に同じ							250	1	空気
M-21	98.24	1.76	167	3	2.8	756		350	3	空気
M-22	98.24	1.76	167	3	2.8	756		350	3	Ar
M-23	95.59	4.41	162.5	7.5	3.6	814		350	3	空気
M-24	95.59	4.41	162.5	7.5	3.6	814		350	3	Ar

*1……アルゴンガスと一酸化窒素ガスの合計は170SCCMである。

【0059】

【表2】

11
表2 M-1～M-24の各条件で成膜されたモリブデンシリサイド酸化
窒化膜の光学的特性

条 件	KrFレーザー(248nm)				検査波長(488nm)		
	透過率 (%)	光学定数		$ds = \frac{2480}{2(n-1)}$ (Å)	透過率 (%)	光学定数	
		n	k			n	k
M-1	0.000	1.465	1.751	2667	0.031	3.018	1.111
M-2	0.518	2.336	1.068	928	9.07	2.686	0.8685
M-3	0.761	2.221	0.9077	1016	13.03	2.512	0.6736
M-4	1.73	2.251	0.7645	991	18.0	2.423	0.5811
M-5	2.27	2.212	0.6898	1023	17.46	2.365	0.5784
M-6	4.45	2.196	0.5535	1037	34.5	2.251	0.3369
M-7	6.09	1.940	0.3958	1319	37.33	1.790	0.2612
M-8	6.73	1.918	0.3723	1351	40.20	1.937	0.2233
M-9	7.26	1.917	0.361	1352	42.67	1.930	0.2070
M-10	7.76	1.915	0.3504	1355	45.4	1.928	0.1897
M-11	0.992	2.949	1.296	636	10.37	2.990	1.142
M-12	0.874	2.319	0.9454	940	10.49	2.598	0.8098
M-13	1.892	2.248	0.7447	994	18.04	2.392	0.5823
M-14	1.40	2.123	0.7299	1104	17.24	2.354	0.5348
M-15	1.92	2.091	0.6558	1137	24.1	2.205	0.4226
M-16	4.12	2.117	0.5337	1110	35.2	2.217	0.3068
M-17	7.75	1.965	0.3687	1285	44.0	2.095	0.1985
M-18	7.59	1.877	0.3398	1414	50.7	1.810	0.1576
M-19	5.67	1.807	0.3520	1537	48.1	1.770	0.1560
M-20	3.35	1.679	0.3564	1826	44.2	1.528	0.1554
M-21	0.145	1.679	0.6995	1826	7.46	2.322	0.5008
M-22	0.681	1.843	0.6543	1471	11.4	2.265	0.5020
M-23	20.3	1.960	0.2208	1292	67.6	1.263	0.1050
M-24	18.0	1.919	0.2463	1349	64.3	1.207	0.1151

【0060】

* * 【表3】

表3 M1-1～M2-4の条件

多層膜 成膜 条件	2層目 成膜 条件	1層目 成膜 条件	2層目形成後の加熱条件			1層目形成後の加熱条件		
			温度	時間	雰囲気	温度	時間	雰囲気
			℃	hr	ガス	℃	hr	ガス
M1-1	成膜せず	M-6	250	1	空気	中間加熱処理なし		
M2-1	M-5	M-8	250	1	空気			
M2-2	M-3	M-7	350	3	空気			
M2-3	M-3	M-7	350	3	Ar			
M2-4	M-3	M-7	250	1	空気	350	3	Ar

【0061】

【表4】

13
表4 M1-1～M2-24の条件で成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜の光学的特性

条件	層数	2層目	1層目	KrFレーザー(波長248nm)		検査波長(488nm)
		膜厚 d ₂ (Å)	膜厚 d ₁ (Å)	透過率 (%)	位相角 (deg)	透過率 (%)
M1-1	1	—	1048	4.88	170°	37.4
M2-1	2	302	1038	5.07	180°	35.7
M2-2	2	308	1083	5.48	175°	30.4
M2-3	2	270	1161	5.49	180°	31.3
M2-4	2	270	1150	8.29	180°	31.7

【0062】

* * 【表5】
表5 耐薬品性

条件	NOガス 流量*1 (SCCM)	試験条件			各波長における透過率変化分		
		浸漬液	温度 (°C)	時間 (hr)	波長248nm (%)	365nm (%)	488nm (%)
M-16 M-19	4.5 9	0.5wt%アンモニア水	室温	1	図10	図9	
M-16 M-19	4.5 9	濃硫酸	100	1	図12	図11	
M-16 M-19	4.5 9	濃硫酸と過酸化水素水の混合液	100	0.5	図14	図13	
M-16 M-19	4.5 9	濃硫酸と硝酸の混合液	100	0.5	図16	図15	
M-5	4	濃硫酸	100	1	0.5	...	0.4
M-15	4				0	...	0.2
M-8	9				1.5	...	1.2
M-18	9				0.8	...	0.3
M2-2	1層目4 2層目9				0.1	...	0.2
M2-3	1層目3 2層目7.5				0.1	...	0.1

*1 アルゴンガスと一酸化窒素ガスの合計は170SCCM

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、耐薬品性の高い単層のモリブデンシリサイド酸化窒化膜で位相シフトフォトマスクを構成できるので、製造工程が簡単になり、歩留まりも向上する。

【0064】また、従来技術の薄膜や本発明のモリブデンシリサイド酸化窒化膜を位相シフト膜として用い、その膜上に、更に本発明のモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜すれば、位相シフト膜を保護することができる

ので、耐薬品性が高く、プロセス変動の少ない、優れた位相シフトフォトマスクを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例により成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜の断面図

【図2】 本発明方法の一実施例工程の一部を説明するための図

【図3】 本発明方法の一実施例工程の一部を説明するための図

15

【図4】 本発明方法の一実施例工程の一部を説明するための図

【図5】 本発明方法の一実施例工程の一部を説明するための図

【図6】 本発明方法に用いることができるDCマグネトロンスパッタリング装置の構成を示す模式図

【図7】 本発明方法の他の実施例の工程の一部を説明するための図

【図8】 本発明方法の他の実施例の工程の一部を説明するための図

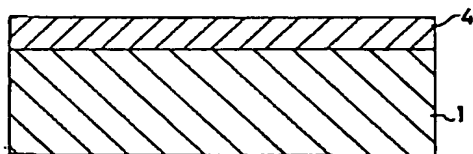
【図9】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクのアンモニア水溶液に対する耐性をi線波長での透過率の変化として示す図

【図10】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクのアンモニア水溶液に対する耐性をKrFエキシマレーザ波長での透過率の変化として示す図

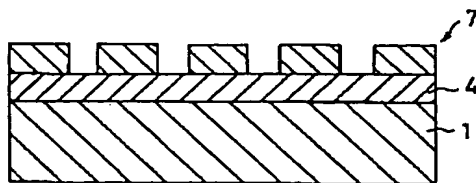
【図11】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクの濃硫酸に対する耐性をi線波長での透過率の変化として示す図

【図12】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクの濃硫酸に対する耐性をKrFエキシマレーザ波長での透過率の変化として示す図

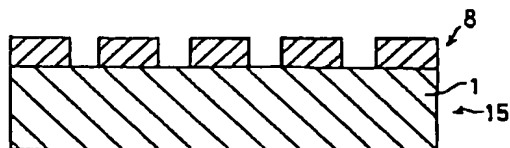
【図1】



【図3】



【図5】



16

【図13】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクの濃硫酸と過酸化水素水の混合液に対する耐性をi線波長での透過率の変化として示す図

【図14】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクの濃硫酸と過酸化水素水の混合液に対する耐性をKrFエキシマレーザ波長での透過率の変化として示す図

【図15】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクの濃硫酸と硝酸の混合液に対する耐性をi線波長での透過率の変化として示す図

【図16】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクの濃硫酸と硝酸の混合液に対する耐性をKrFエキシマレーザ波長での透過率の変化として示す図

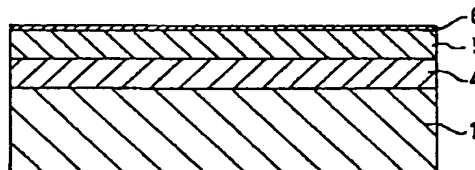
【図17】 本発明方法により製造した位相シフトフォトマスクの内部応力を示す図

【図18】 (a)位相シフトフォトマスクブランク (b)位相シフトフォトマスク (c)ウェハー上の露光光の光強度を説明するための図

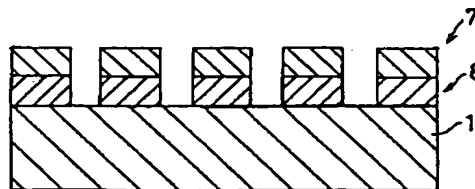
【符号の説明】

20 1……石英基板 2、4……モリブデンシリサイド酸化窒化膜

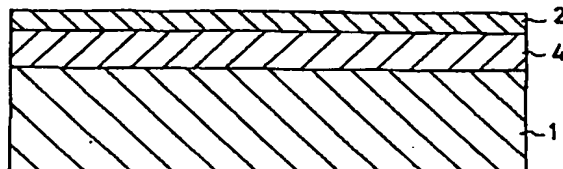
【図2】



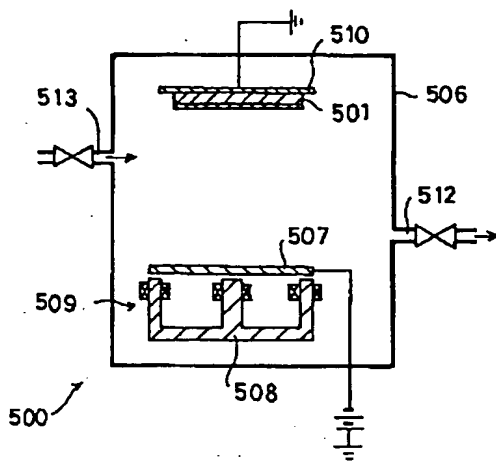
【図4】



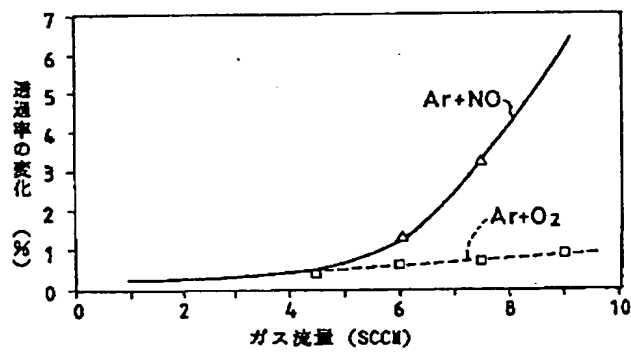
【図7】



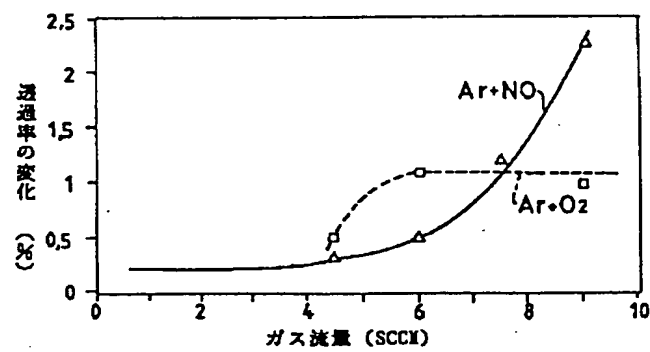
【図6】



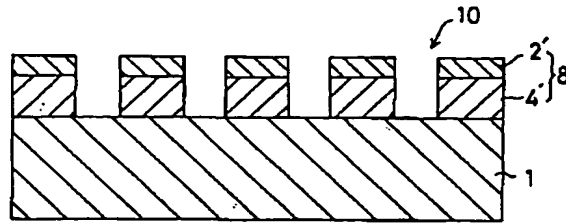
【図9】



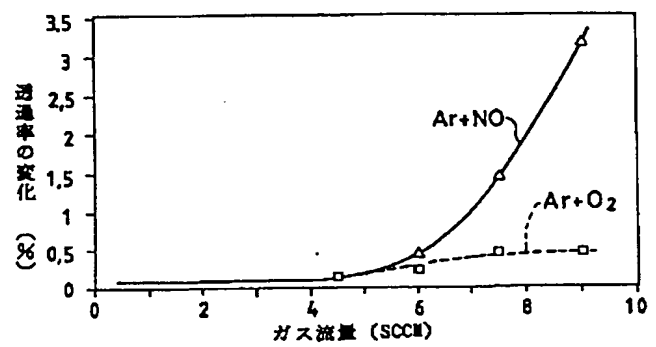
【図11】



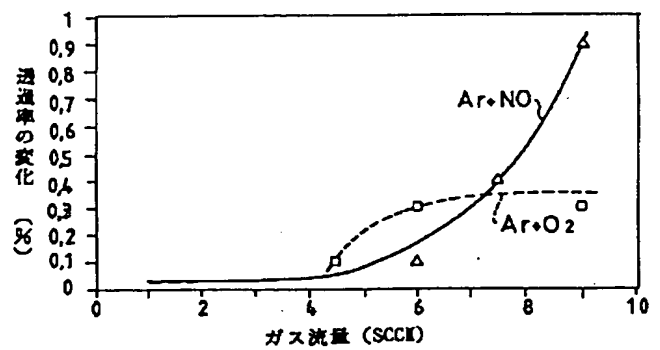
【図8】



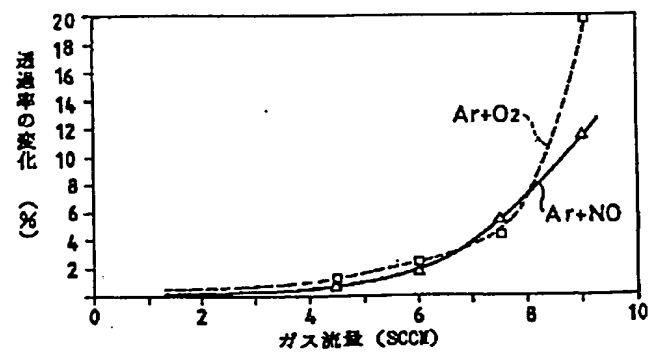
【図10】



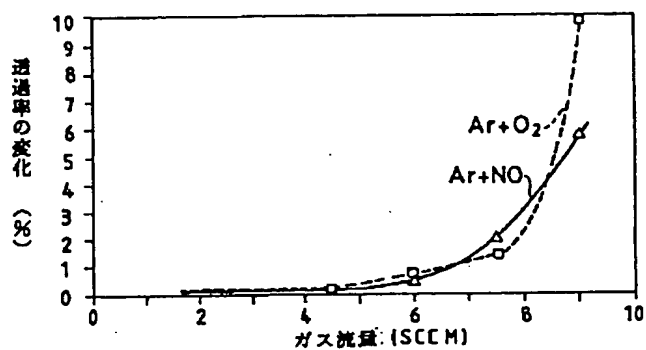
【図12】



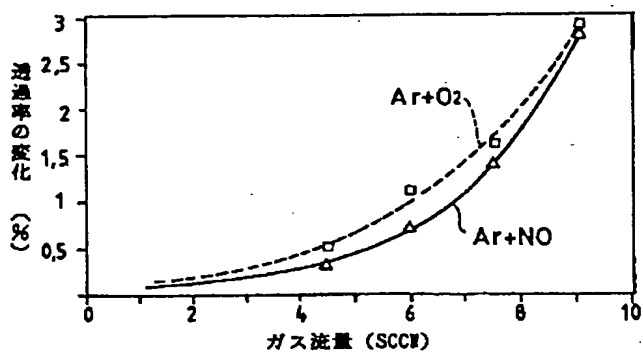
【図13】



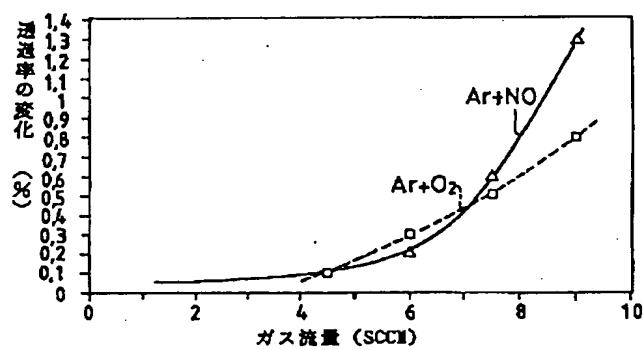
【図14】



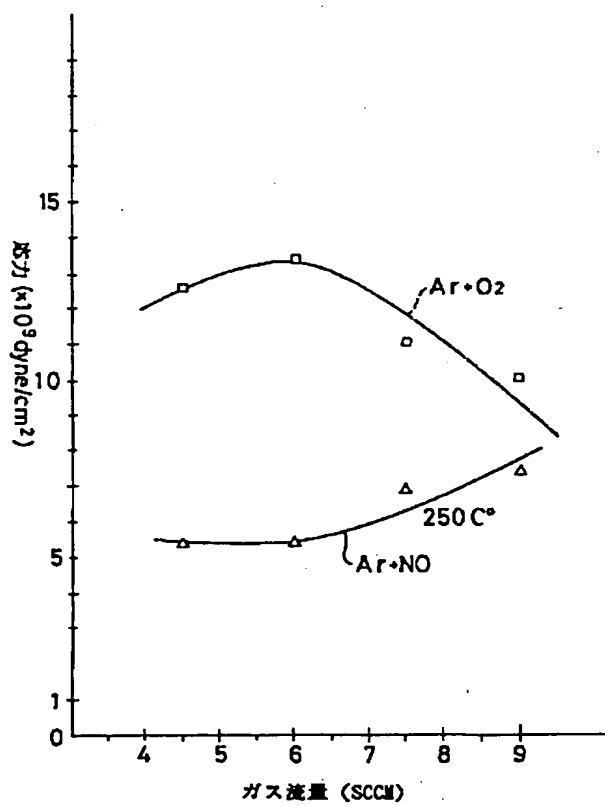
【図15】



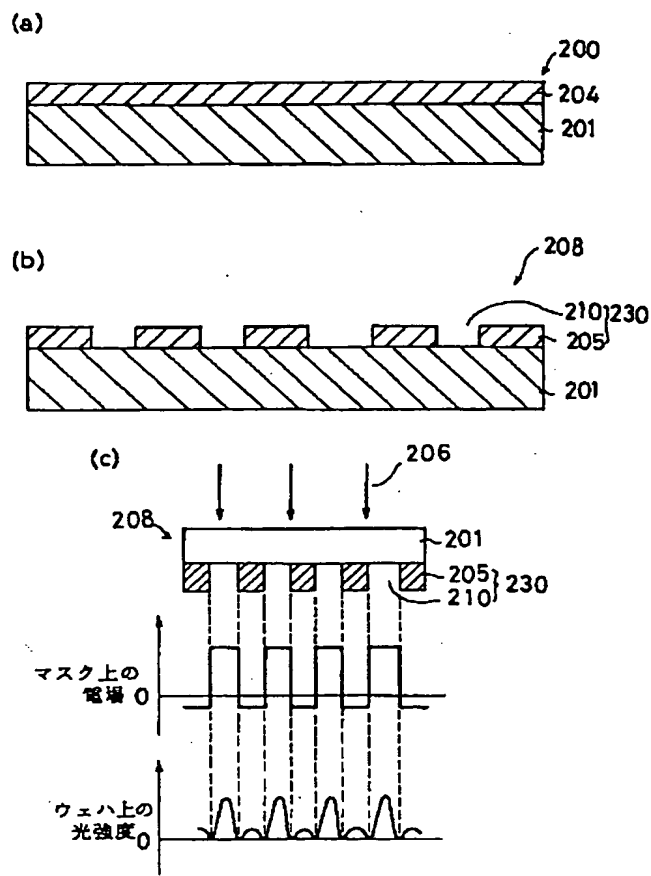
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72) 発明者 齊藤 芳宏
埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルパッ
ク成膜株式会社内

(72) 発明者 山本 恒雄
埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルパッ
ク成膜株式会社内

(72) 発明者 林 厚
埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルパッ
ク成膜株式会社内

(72) 発明者 吉岡 信行
兵庫県伊丹市瑞原4-1 三菱電機株式会
社北伊丹製作所内

(72) 発明者 千葉 明
兵庫県伊丹市瑞原4-1 三菱電機株式会
社北伊丹製作所内

(72) 発明者 宮崎 順二
兵庫県伊丹市瑞原4-1 三菱電機株式会
社ユー・エル・エス・アイ開発研究所内